

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 778 185

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

98 05557

⑤① Int Cl⁶ : C 08 F 265/04, C 09 J 151/00, 7/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.04.98.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.11.99 Bulletin 99/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHARMOT DOMINIQUE, DORGET
MICHEL, OGER NICOLE et SCHOONBROOD
HAROLD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ COPOLYMÈRE GREFFE UTILE POUR PRÉPARER DES COMPOSITIONS ADHESIVES SENSIBLES A LA
PRESSION.

⑤⑦ Cette invention concerne un copolymère greffé com-
prenant un squelette constitué d'un polymère dont la Tg est
inférieure ou égale à +10° et sur lequel sont branchées des
macromonomères de Tg inférieure ou égale à +10°, carac-
térisé en ce que le polymère constituant le squelette et/ou
les macromonomères composant les branches dudit sque-
lette comporte au moins une fonction carbonyle non impli-
quée dans la jonction squelette-macromonomère (s).

Elle concerne également un procédé de préparation du-
dit copolymère et une composition auto-adhésive à base
dudit copolymère.

FR 2 778 185 - A1



La présente invention a pour objet des copolymères greffés utiles pour préparer des émulsions adhésives avantageuses en terme de résistance au cisaillement et de pouvoir adhésif.

5 Plus précisément, la présente invention se rapporte au domaine des compositions dites adhésives sensibles à la pression (PSA). Ce type de composition est généralement enduit à la surface de matériaux de natures diverses en vue de rendre possible leur adhésion à la surface de supports sans nécessiter une autre activation qu'une faible pression.

10 D'une manière générale, les monomères dont dérivent ces PSA sont sélectionnés en fonction de leurs températures de transition vitreuse, T_g , pour conférer au polymère les incorporant, le comportement attendu en termes d'adhérence et de viscoélasticité.

15 Pour présenter une bonne balance entre cohésion et adhérence, les monomères doivent posséder une température de transition vitreuse suffisamment basse. En conséquence, la plupart des PSA sont généralement constitués d'esters acryliques qui conduisent à des polymères mous, adhésifs et de basses températures de transition vitreuse. Ces T_g sont généralement inférieures à -10°C et de préférence inférieures à -30°C .

20 Normalement, les compositions PSA résultantes doivent donner satisfaction de manière simultanée en termes d'adhésion, cohésion, élasticité et inextensibilité.

25 Malheureusement, il est quasiment impossible de répondre de manière satisfaisante à l'ensemble de ces exigences. Il s'avère très difficile d'optimiser l'une de ces propriétés sans affecter les autres et donc sans perturber la nature sensible à la pression dudit système adhésif. Par exemple, une augmentation de la résistance au cisaillement d'un PSA ne peut généralement jamais être atteinte sans détériorer l'autre propriété principale du
30 PSA à savoir sa force de pelage. C'est ainsi que la copolymérisation de monomères durs en proportion prépondérante permet d'augmenter la résistance au cisaillement du PSA résultant mais affecte en revanche sa force de pelage.

De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'il était possible d'atteindre un compromis avantageux et de mettre au point des compositions PSA dont les propriétés en termes de résistance au cisaillement et en force de pelage sont simultanément significativement améliorées.

5

Plus précisément, les inventeurs ont mis en évidence qu'il était possible de circonvier à cette balance résistance au cisaillement vs force de pelage en utilisant un agencement de monomères spécifiques. C'est ainsi que la copolymérisation de macromonomères spécifiques sur un squelette à base d'un polymère intéressant pour ses propriétés adhésives, permet d'améliorer la résistance au cisaillement dudit squelette sans affecter ses propriétés adhésives primaires.

Plus particulièrement, la présente invention a pour premier objet un copolymère greffé comprenant un squelette constitué d'un polymère dont la Tg est inférieure ou égale à $+10^{\circ}$ et sur lequel sont branchées des macromonomères possédant une Tg inférieure ou égale à $+10^{\circ}$ caractérisé en ce que le polymère constituant le squelette et/ou les macromonomères composant les branches dudit squelette comporte au moins une fonction carbonylée non impliquée dans la jonction squelette - macromonomère (s).

20

Conventionnellement, un macromonomère peut être défini comme un oligomère ou polymère portant au moins un groupe terminal polymérisable (V. Perac, C. Pugh, O. Muyken, S.D. Pask in Comprehensive Polymer Science, vol.6, Eds G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt Pergamon Press 1989 Oxford).

25

De manière inattendue, les inventeurs ont ainsi mis en évidence que le greffage de macromonomères, susceptibles d'être valorisés par eux-mêmes dans des compositions de type PSA, permettait d'augmenter significativement les propriétés d'un polymère possédant lui-même des propriétés intéressantes pour la préparation d'émulsions PSA.

30

Comme il ressort de l'exemple 5 présenté ci-après, la résistance au cisaillement et la force de pelage du copolymère résultant sont significativement augmentées.

Par ailleurs, ce gain de propriétés est acquis pour une plage de température plus importante. Les compositions adhésives préparées à partir d'un copolymère selon l'invention conservent une adhésion par pelage très satisfaisante au delà de 20°C. Ce dernier point est particulièrement avantageux en terme d'utilisation des compositions adhésives.

Selon un mode privilégié de l'invention, le polymère constituant le squelette dudit copolymère et les macromonomères composant lesdites branches dudit squelette comportent tous deux au moins une fonction carbonylée, non impliquée dans leur jonction mutuelle.

Un aspect particulier de la présente invention se rapporte à des copolymères tels que définis ci-dessus et ne comportant par ailleurs aucune fonction carbonylée présente au niveau de la jonction squelette-macromonomère.(s)

En ce qui concerne la ou les fonction(s) carbonyle(s) présente(s) au sein de la structure du polymère constituant le squelette du copolymère et/ou dans les macromonomères greffés sur ce squelette, elle(s) dérive(nt) de la polymérisation d'au moins un monomère carbonylé.

En ce qui concerne plus particulièrement ce monomère carbonylé, il est choisi parmi :

- les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques et les mono- et di-alkylesters de ces acides avec des alcanols ayant de préférence 1 à 16 atomes de carbone, ainsi que leurs dérivés N-substitués et leurs anhydrides dicarboxyliques,

- les amides d'acides carboxyliques insaturés en C₁ à C₁₈ et,
- les esters vinyliques en C₂ à C₁₈ linéaire ou ramifié.

A titre illustratif des monomères carbonylés convenant tout particulièrement à l'invention on peut notamment citer :

- les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique et l'acide fumarique,

- les acrylates d'alkyle et méthacrylates d'alkyle comme l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate

d'isobornyle, le méthacrylate de benzyle, l'acrylate d'isooctyle, l'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, l'acrylate ou méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle et le méthacrylate de 2-sulfoéthyle,

– les acrylamide et méthacrylamide ainsi que leurs dérivés
5 tels le N-méthylolacrylamide, le N-butyl méthacrylamide, et l'acrylamide de sulfopropyle,

– les (meth)acrylates d'aminoalkyle et les (meth)acrylamides aminoalkyles comme l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate ou méthacrylate de ditertiobutylaminoéthyle et
10 l'acrylamide ou méthacrylamide du diméthylaminométhyle,

– comme exemple des esters et anhydrides vinyliques on peut citer l'acétate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'anhydride maléique.

Outre, les monomères carbonylés identifiés précédemment, les polymères et macromonomères du copolymère revendiqué dérivent de la polymérisation de monomères annexes de type éthénylarène ou diène
15 conjugué. Il s'agit notamment d'éthénylarènes en C₈ à C₂₀ et de diènes conjugués en C₄ à C₂₀.

A titre illustratif des dérivés éthénylarène convenant plus particulièrement à l'invention on citera notamment : les styrènes
20 (éthénylbenzène), α -méthylstyrène (propénylbenzène), 1-éthényl-2-méthylbenzène, 1-éthényl-3-méthylbenzène, 1-éthényl-4-méthylbenzène, 1-éthénylnaphtalène, 2-éthénylanthracène, 1-éthénylfluorène, 2-éthénylphénantrène, 1-éthénylpyrène et analogues.

Pour ce qui est des diènes conjugués, ils sont de préférence
25 choisis parmi le 1,3-butadiène, 1,3-pentadiène, 1,3-hexadiène, 1,3-heptadiène, 2-méthyl-1,3-butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, 2-phényl-1,3-butadiène, chloroprène, isoprène, 2,3-diphényl-1,3-butadiène, 2-méthyl-6-méthylène-2,7-octadiène et analogues.

Les copolymères revendiqués peuvent également dériver de la
30 copolymérisation de monomères supplémentaires tels :

– les nitriles vinyliques dont plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone comme l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile,

– les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,

– les monomères vinyliques portant un radical amino secondaire, tertiaire ou quaternaire ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote tels que les vinylpyrridine et vinylimidazole,

– les monomères vinyliques comportant un groupe alkyle sulfonique et leurs sels alcalins ou d'ammonium tels que l'acide vinyle sulfonique et l'acide vinylbenzène sulfonique,

– les monomères contenant des époxyds tels le méthacrylate de glycidyle,

– les monomères amphotères tels que N-(3-sulfopropyl)-N,N-diméthyl)-N-(3-acryloyloxypropyl)ammonium sulfo-bétaïne,

– les monomères contenant un atome de silicium tels que les méthacrylate de triméthoxysilylpropyle et de triéthoxysilylpropyle et

– les monomères réticulants tels que les diméthacrylates d'alcanediol, le cyanurate de triallyle, le méthacrylate d'allyle et le divinylbenzène.

Bien entendu, la sélection des monomères devant constituer le squelette et les macromonomères doit être effectuée de manière à ce que le polymère correspondant et les macromonomères correspondants présentent une température de transition vitreuse conforme à la présente invention c'est-à-dire inférieure ou égale à +10°.

En effet, pour une valeur supérieure à +10°, le copolymère revendiqué ne présentera pas de propriétés viscoélastique et adhésive propices à une utilisation comme PSA.

De préférence, le polymère constituant le squelette dudit copolymère de même que les macromonomères greffés sur ce squelette possèdent une température de transition vitreuse comprise entre -10 et -70°.

De préférence, les monomères retenus dans le cadre de l'invention pour préparer le squelette et les macromonomères constituant le copolymère revendiqué sont majoritairement des monomères de type (meth)acrylate d'alkyle présents à raison de 50 % à environ 99 % et de

préférence à raison de 80 % à 99 % en poids par rapport au poids total de monomères.

Ces monomères acrylates d'alkyle possèdent de préférence environ de 4 à 8 atomes de carbone dans la chaîne alkyle car ils correspondent
5 au meilleur compromis en termes de dureté et d'adhérence.

Plus préférentiellement, ils sont choisis parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate d'iso-octyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de dodécyle ou leurs mélanges. Les méthacrylates peuvent également être utilisés comme le
10 méthacrylate de n-butyle ou de 2-éthylhexyle.

De préférence, ces monomères sont copolymérisés avec au moins un monomère choisi parmi l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique et/ou l'acrylamide. Ces monomères sont en effet
15 avantageux en termes de pouvoir adhésif, principalement de force de pelage, et de résistance au cisaillement.

Plus préférentiellement, les monomères retenus pour la préparation du squelette dudit copolymère sont choisis parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate d'iso-octyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isobutyle,
20 l'acrylate de dodécyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique et l'acrylamide.

Le copolymère revendiqué peut comprendre entre 1 et 30% et plus préférentiellement entre 5 et 20% en poids de macromonomères. Ces macromonomères peuvent posséder une masse molaire comprise entre 300 et
25 30 000 g.

A titre de macromonomères convenant tout particulièrement à l'invention on peut notamment citer le polyméthacrylate de 2-éthylhexyle.

De même à titre illustratif des monomères pouvant composer le squelette dudit copolymère on peut tout particulièrement citer l'acide acrylique, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et/ou l'acrylate d'isooctyle. Il
30 s'agit de préférence d'acrylate de butyle et de l'acide acrylique.

Selon un mode particulier de l'invention, le copolymère revendiqué est composé à raison de 80% en poids d'acrylate et/ou de méthacrylate d'alkyle

et de préférence choisis parmi les acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle et/ou acrylate d'isooctyle.

Comme exemple de copolymère revendiqué, on peut notamment citer celui issu de la copolymérisation d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et
5 de polyméthacrylate de 2-éthylhexyle.

Le polyméthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acide acrylique et l'acrylate de butyle sont de préférence associés dans un rapport pondéral respectif de l'ordre de 10%, 4% et 86%.

La présente invention a également pour objet un procédé de
10 préparation du copolymère revendiqué.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape on prépare par polymérisation radicalaire le macromonomère en présence, le cas échéant, d'une quantité efficace d'un agent de transfert de chaîne et dans une seconde étape, on copolymérise par polymérisation
15 radicalaire en présence d'une quantité efficace d'un initiateur ou amorceur à radicaux libres, ledit macromonomère préparé conformément à la première étape avec le ou les monomères dont dérive le squelette dudit copolymère.

Comme évoqué précédemment la préparation du copolymère nécessite au préalable la préparation du macromonomère considéré.

20 Différentes techniques ont déjà été décrites dans la littérature pour préparer ce type de composés [IJ Park, SB Lee, CK Choi, *Polymer*, 38,2523(1997) – MS Sheridan, JE Mc Grath, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 64,85 (1992) – GO Schulz, R Milkovich, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4773 (1982)].

25 Dans le cadre de la présente invention, les macromonomères sont de préférence préparés par la méthode dite addition-fragmentation en utilisant un agent transfert de chaîne addition-fragmentation. il s'agit de préférence du dimère α -méthylstyrène (AMSD).

L'AMSD a déjà été décrit à titre d'agent de transfert de chaîne
30 dans la littérature [Y Watanabe, H Ishigaki, H Okada, S Suyama, *Chem. Lett.*, 1089 (1993)]. Il est particulièrement avantageux dans ce rôle dans la mesure où lorsqu'il intervient à titre d'agent de transfert de chaîne, il laisse au niveau du polymère, qui est donc appelé macromonomère, une liaison double

polymérisable terminale. Cette double liaison terminale peut ensuite dans une étape ultérieure, être utilisée pour incorporer le macromonomère dans une autre chaîne polymérique que figure alors le squelette et à laquelle se greffe le macromonomère sous la forme d'une chaîne latérale ou branche.

5 Toutefois, on peut également envisager de mettre en œuvre d'autres agents de transferts de chaîne tels ceux notamment décrits dans la demande européenne EP 597 547 déposée par Rhône-Poulenc Chimie.

La polymérisation des monomères composant ledit macromonomère est réalisée de manière commune en soi, en solution, en
10 masse, en émulsion ou suspension, aqueuse ou non, lorsque le ou les monomères utilisés ne sont pas miscibles en l'eau, en présence d'au moins un initiateur radicalaire et le cas échéant d'un agent de transfert.

Tout type d'initiateur ou amorceur à radicaux libres habituels de la polymérisation radicalaire peut bien entendu convenir. Des exemples d'initiateur
15 comprennent les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, les persulfates de sodium, de potassium ou d'ammonium et les initiateurs azoïques comme l'azobis (isobutyronitrile), le 4-4'-azobis (acide 4-cyanovalérique).

Ces initiateurs peuvent être associés à un réducteur comme par
20 exemple le bisulfite.

Leur quantité se situe en général entre 0,05 et 2 % en poids par rapport à la quantité de monomères.

Si la synthèse des macromonomères est réalisée en présence d'un agent de transfert addition-fragmentation comme par exemple l'AMSD, ce
25 dernier est introduit à raison de 1 à 30% en poids par rapport au poids total de monomères.

L'agent de transfert peut être introduit dans le milieu réactionnel soit en totalité au début de la réaction, soit en continu en solution dans les monomères principaux, soit encore en partie initialement et en partie en
30 continu. Lorsque la solubilité du produit dans le monomère est faible il peut être introduit sous forme d'une suspension simultanément avec les monomères.

La température de polymérisation, fonction de l'initiateur mis en œuvre, est généralement comprise entre 50 et 150°C.

Dans le cas où la polymérisation est effectuée en émulsion aqueuse, la stabilisation des particules est assurée, si nécessaire, par tout système de stabilisation colloïdale connue comme les émulsifiants anionique, cationique, amphotère et non ionique.

5 La polymérisation peut être réalisée en continu, en discontinu ou semicontinu avec introduction d'une partie des monomères en continu et être du type "ensemencé" ou "incrémental" selon toute variante connue pour l'obtention de particules de structures homogène et hétérogène.

Cette préparation préliminaire du macromonomère peut être effectuée de préférence en émulsion aqueuse, en masse ou dans un solvant organique. Le macromonomère peut être isolé par tout moyen, en particulier par précipitation dans un solvant organique.

Cette préparation des macromonomères constitue donc seulement la première étape du procédé permettant de conduire aux copolymères revendiqués.

Dans une seconde étape, on copolymérise par polymérisation radicalaire, en présence d'une quantité efficace d'un initiateur ou amorceur à radicaux libres, un macromonomère préparé selon la première étape avec au moins un monomère conforme à l'invention.

20 L'initiateur ou amorceur à radicaux libres et le ou les monomère(s) dont dérive le polymère composant le squelette dudit copolymère peuvent être choisis parmi l'un de ceux indiqués ci-dessus. Cette deuxième étape de préparation est effectuée de préférence par un solvant organique. Toutefois, elle peut être également effectuée en masse ou avec un solvant organique ou avec de l'eau, sous forme d'une solution, dispersion et/ou émulsion.

Bien entendu les quantités relatives de monomères et de macromonomères retenues dans la seconde étape sont variables et dépendent du pourcentage de greffage du copolymère greffé que l'on souhaite obtenir. L'homme du métier sait adapter ces quantités relatives en fonction du résultat recherché. Toutefois selon un mode privilégié de l'invention on utilise de préférence de 1 à 30 % et de préférence de 5 à 20 % en poids de macromonomères par rapport au poids du copolymère greffé finalement obtenu.

La présente invention a également pour objet une composition aqueuse collante et auto-adhésive comprenant au moins un copolymère conforme à la présente invention. Il s'agit de préférence d'une émulsion aqueuse.

5 Elle a également pour objet un matériau à revêtement auto-adhésif comprenant un élément support sur lequel est appliquée sous forme d'un revêtement une composition auto-adhésive, ladite composition adhésive comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'invention.

10 Les exemples et figures présentés ci-après à titre non illustratif et non limitatif de la présente invention permettront de mettre en évidence d'autres avantages de celles-ci.

FIGURES

Figure 1 : Evaluation de la force de pelage sur acier de compositions adhésives à base d'un copolymère greffé comparativement à des compositions témoins.

Figure 2 : Evaluation de la force de pelage sur des substrats différents pour des compositions adhésives à base d'un copolymère greffé comparativement à des compositions témoins.

20 Figure 3 : Evaluation de la force de pelage en fonction de la température pour des compositions adhésives à base d'un copolymère greffé comparativement à des compositions témoins.

EXEMPLE 1

Le macromonomère dit P2EHMA est préparé dans un réacteur en acier de 500 ml. Dans ce réacteur, sont introduits 130 g de méthacrylate de 2-éthylhexyle, 13 g d'AMSD, 130 g de toluène à titre de solvant et 1,3 g de perbenzoate de tert-butyle à titre d'initiateur.

30 Le mélange réactionnel est ensuite rapidement chauffé à 130°C et conservé à cette température pendant 2 heures. La conversion est appréciée par gravimétrie et est approximativement de l'ordre de 90 %. Le macromonomère est isolé par précipitation dans le méthanol, cette précipitation

ayant été répétée deux fois. Le poids moléculaire du macromonomère P2EHMA est déterminé par GPC/THF, avec les résultats suivants :

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PD
ε	4 800	12 900	2,7

5 PREPARATION DES POLYMERES CONFORMES A L'INVENTION.

Le macromonomère préparé selon l'exemple 1 est utilisé en copolymérisation par émulsion semi-continue.

Tout d'abord, on réalise une polymérisation par émulsion, témoin
10 T₁ (97HSD232) avec 86 % d'acrylate de butyle (BA), 10 % de méthacrylate de 2-éthylhexyle (2EHMA) et 4 % d'acide acrylique (AA).

Dans deux autres réactions, le 2EHMA est remplacé en poids par poids par le macromonomère P2EHMA, (97HSD235) P1 et (97HSD236) P2.

Dans chacune de ces trois réactions, une pré-émulsion est
15 préparée avec les monomères et macromonomères. Lorsque le macromonomère P2EHMA est utilisé celui-ci est tout d'abord dissous dans de l'acrylate de butyle avant la mise en œuvre de la pré-émulsion.

On utilise en outre un mélange d'émulsifiant avec une teneur sèche de 30 %. Il contient 60 % en poids sec d'alcool gras éthoxylé anionique
20 et 40 % en poids sec d'un alcool gras éthoxylé non-ionique.

Comme amorceur on utilise le persulfate d'ammonium (NPS).

Les formulations et protocoles de préparation de ces polymérisations en émulsion sont explicités ci-après dans les exemples suivants.

25

30

EXEMPLE 2**PREPARATION DE L'EMULSION TEMOIN T1, 97HSD232.**

Charge	Pré-émulsion	Initiateur en solution. 1	initiateur en solution 2
345 g eau	97,5 g eau	0,8272 g NPS	3,035 g NPS
	30 g mélange émulsifiant	6,51 g eau	58,14 g eau
	271,1 g BA		
	31,5 g 2EHMA		
	12,6 g AA		

5

La charge est introduite et chauffée à 75°C. 7,23 % de la pré-émulsion est ensuite ajoutée. Lorsque la température atteint de nouveau 75°C, on ajoute la solution 1 d'initiateur. Après 15 minutes de réaction, 14 g de la solution 2 d'initiateur et le reste de la pré-émulsion sont ajoutés en continu sur une période de 4 heures.

10

Au terme de 4 heures et 15 minutes, la température est élevée à 82°C en 20 minutes. On conserve la réaction à cette température pendant 60 minutes. Le réacteur est ensuite refroidi à température ambiante.

EXEMPLE 3**PREPARATION DE L'EMULSION P1 (97HSD235)**

Charge	Pré-émulsion	Initiateur en solution 1	initiateur en solution 2
345 g eau	97,5 g eau 30 g mélange émulsifiant 271,1 g BA 31,5 g macromonomère P2EHMA 12,6 g AA	0,8294 g NPS 6,52 g eau	3,035 g NPS 58,14 g eau

- 5 La charge est introduite et chauffée à 75°C. 7,23 % de la pré-émulsion est ajoutée. Lorsque la température a atteint de nouveau 75°C on introduit la solution 1 d'initiateur. Au terme de 15 minutes, 13 g de la solution 2 d'initiateur et le reste de la pré-émulsion sont ajoutés en continu. La solution 2 est ajoutée pendant une période de 4 heures, tandis que la pré-émulsion est
- 10 ajoutée pendant une période de 5,45 heures. Au terme de 6 heures, la température est élevée à 82°C en 20 minutes et y est maintenue pendant 1 heure. Le réacteur est ensuite refroidi à température ambiante.

EXEMPLE 4**PREPARATION DE L'EMULSION P2 (97HSD236).**

Charge	Pré-émulsion	Initiateur en solution 1	initiateur en solution 2
302,5 g eau	140 g eau	0,8279 g NPS	3,035 g NPS
	30 g du mélange d'émulsifiants	6,57 g eau	58,14 g eau
	271,1 g BA		
	31,5 g macro- P2EHMA		
	12,6 g AA		

5

On introduit la charge et on chauffe à 75°C. 7,23 % de la pré-émulsion est ensuite ajouté. Lorsque la température a atteint 75°C à nouveau, on ajoute la solution initiateur 1. Au terme de 15 minutes, 13 g de la solution 2 initiateur et le reste de la pré-émulsion sont ajoutés en continu pendant une

10 période de 4 heures. Après 4 heures et 15 minutes de réaction, la température est élevée à 82°C en 20 minutes. Cette température y est conservée pendant 60 minutes supplémentaires. Le réacteur est ensuite refroidi à température ambiante.

15

Le tableau 1 présenté ci-après récapitule les compositions des polymères préparés selon les exemples 2, 3 et 4.

tableau 1

Référence	BA	monomère 2EHMA	macro- monomère P2EHMA	monomère AA
T1	86	10	-	4
P1	86	-	10	4
P2	86	-	10	4

5 **EXEMPLE 5**

Les tests d'application décrits ci-après ont été réalisés pour caractériser la force de cohésion et les performances adhésives des produits préparés ci-dessus.

10 Les compositions ont été au préalable neutralisées à un pH approximativement de 5,3 avec une teneur solide d'environ 39 %.

- La résistance au cisaillement :

Elle est mesurée comme suit : une surface de 2,5 cm x 2,5 cm de support enduit d'un adhésif (à raison de 20 grammes par mètre carré) est appliquée sur une plaque en verre qui est inclinée d'un angle de 2 degrés par rapport à la verticale. Un poids (1 kilo) est attaché au support et le temps écoulé entre le début du test et le moment où le poids chute, est retenu comme une mesure de la résistance au cisaillement (FINAT test FTM8).

– La force de pelage :

Elle est appréciée en appliquant une bande d'adhésif d'une largeur de 25 millimètres sur un substrat (acier), et en pelant l'adhésif suivant un angle de 180° après un temps de pause de 3 minutes, 1 heure, 24 heures ou 72 heures. La vitesse de pelage est de 300 millimètres/minute (FINAT test FTM 1).

Ce test permet de quantifier la constance du pouvoir adhésif des adhésifs sensibles à la pression.

Le tableau 2 ci-après rend compte des résultats obtenus en titre de résistance au cisaillement et de force de pelage. La figure 1 rend compte de ces valeurs graphiquement.

tableau 2

référence	résistance cisaillement	force de pelage (N/25 mm)		
		3 min	1 h	24 h
T1	23	5,0c	6,4a	9,5a
P1	62	8,1a	11a	23c
P2	64	8,5a	9,6a	24c
R294*	90	9,5a	12a	15a
R381*	0,1	6,2c	6,3c	6,4c

* Il s'agit de PSA non conformes à l'invention commercialisée par Rhodia.

a = rupture adhésive

c = rupture cohésive

De la comparaison des polymères T1, P1 et P2, on note que la résistance au cisaillement et l'adhésion par pelage sont significativement augmentés avec un facteur de 2,7 pour la résistance au cisaillement et un facteur d'environ 1,9 pour le pelage) lorsqu'on utilise le macromonomère P2EHMA au lieu du monomère. Les valeurs de pelage du latex P1 et P2 sont en fait même plus élevées que celles de la référence industrielle R294.

EXEMPLE 6

Les produits ci-dessus ont été testés sur différents substrats après
5 20 minutes de temps de collage. Les résultats sont présentés dans le tableau 3
ci-après et illustrés en figure 2.

tableau 3

référence	force de pelage (N/25 mm)		
	verre	poly(éthylène)	Carton
T1	6,2a	4,0a	3,5a
P1	9,8a	6,7a	4,3a
P2	8,6a	5,0a	4,5a

10

EXEMPLE 7

L'effet de la température sur les performances de pelage a
15 également été apprécié.

On effectue un collage avec chacune des compositions, et ce
collage est conservé pendant 24 heures à une température de 23% à 50% HR.

On procède ensuite à une mise en température de chaque
échantillon et l'on effectue le pelage à température variable à raison de 300
20 mm/min.

Les résultats sont présentés ci-après en tableau 4. La figure 3
rend compte du graphique correspondant.

tableau 4

référence	force de pelage (N/25 mm)				
	-40°C	-20°C	0°C	20°C	40°C
T1	2b	17b	15a	10a	6a
P1	1b	15b	17a	20c	11c
P2	1b	20b	15a	23c	13c
R294	1b	16b	12a	10a	13c
R381	26t	24t	14t	5c	2c

b = broutement

5 t = transfert

c = rupture cohésive

a = rupture adhésive

10 On note que l'utilisation du macromonomère P2EHMA conduit à une gamme de température beaucoup plus élevée pour laquelle les forces de pelage demeurent élevée. A basse température, les valeurs de pelage demeurent comparables.

REVENDECATIONS

1. Copolymère greffé comprenant un squelette constitué d'un polymère dont la Tg est inférieure ou égale à +10° et sur lequel sont branchées des macromonomères de Tg inférieure ou égale à +10°, caractérisé en ce que le polymère constituant le squelette et/ou les macromonomères composant les branches dudit squelette comporte au moins une fonction carbonylée non impliquée dans la jonction squelette-macromonomère(s).

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que les polymères constituant le squelette et les macromonomères comportent respectivement au moins une fonction carbonylée non impliquée dans leur jonction mutuelle.

3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il ne possède aucune fonction carbonylée impliquée dans les jonctions squelette-macromonomère(s).

4. Copolymère selon l'une des revendications 1 ou 3, caractérisé en ce que la fonction carbonylée est issue de la polymérisation d'au moins un monomère carbonylé choisi parmi :

- les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques et les mono- et di-alkylesters de ces acides avec des alcanols ayant de préférence 1 à 8 atomes de carbone ainsi que leurs dérivés N-substitués et leurs anhydrides dicarboxyliques,
- les amides d'acides carboxyliques insaturés en C₁ à C₁₈ et
- les esters vinyliques en C₂ à C₁₈ linéaire ou ramifié.

5. Copolymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que le monomère carbonylé est choisi parmi : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate

de benzyle, l'acrylate d'isooctyle, l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de ditertiobutylaminoéthyle, le méthacrylate de ditertiobutylaminoéthyle, l'acrylamide de diméthylaminométhyle, le méthacrylamide de diméthylaminométhyle, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acrylamide de sulfopropyle, le N-méthylolacrylamide, le N-butyl méthacrylamide, l'anhydride maléique, l'acétate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate ou méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-sulfoéthyle.

6. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère composant ledit squelette et les macromonomères dérivent en outre de la polymérisation de monomère choisis parmi les éthénylarènes en C₈ à C₂₀ et les diènes conjugués en C₄ à C₂₀.

7. Copolymère selon la revendication 6, caractérisé en ce que les éthénylarènes sont choisis parmi les styrène (éthénylbenzène), α -méthylstyrène (propénylbenzène), 1-éthényl-2-méthylbenzène, 1-éthényl-3-méthylbenzène, 1-éthényl-4-méthylbenzène, 1-éthénylnaphtalène, 2-éthénylanthracène, 1-éthénylfluorène, 2-éthénylphénantrène, 1-éthénylpyrène et analogues.

8. Copolymère selon la revendication 6, caractérisé en ce que les diènes conjugués sont choisis parmi : le 1,3-butadiène, 1,3-pentadiène, 1,3-hexadiène, 1,3-heptadiène, 2-méthyl-1,3-butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, 2-phényl-1,3-butadiène, 2,3-diphényl-1,3-butadiène, 2-méthyl-6-méthylène-2,7-octadiène et analogues.

9. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polymère constituant le squelette et les macromonomères qui sont greffés sur ce squelette possèdent une T_g compris entre -10 et -70°.

10. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend 1 à 30% en poids de macromonomères.

11. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les macromonomères ont un poids molaire compris entre 300 et 30 000 g.

12. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le squelette et les macromonomères sont constitués de 50 à 90 % en poids par rapport au poids total de monomères, de monomères de type (méth)acrylate d'alkyle.

13. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les macromonomères greffés au niveau du squelette sont des polyméthacrylates de 2-éthylhexyle.

14. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère constituant le squelette dudit copolymère dérive de la polymérisation d'acrylate de butyle et d'acide acrylique.

15. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il dérive de la polymérisation de polyméthacrylate de 2-éthylhexyle avec de l'acrylate de butyle et de l'acide acrylique.

16. Copolymère selon la revendication 15 caractérisé en ce que le polyméthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acide acrylique et l'acrylate de butyle sont associés dans un rapport pondéral respectif de l'ordre de 10%, 4% et 86%.

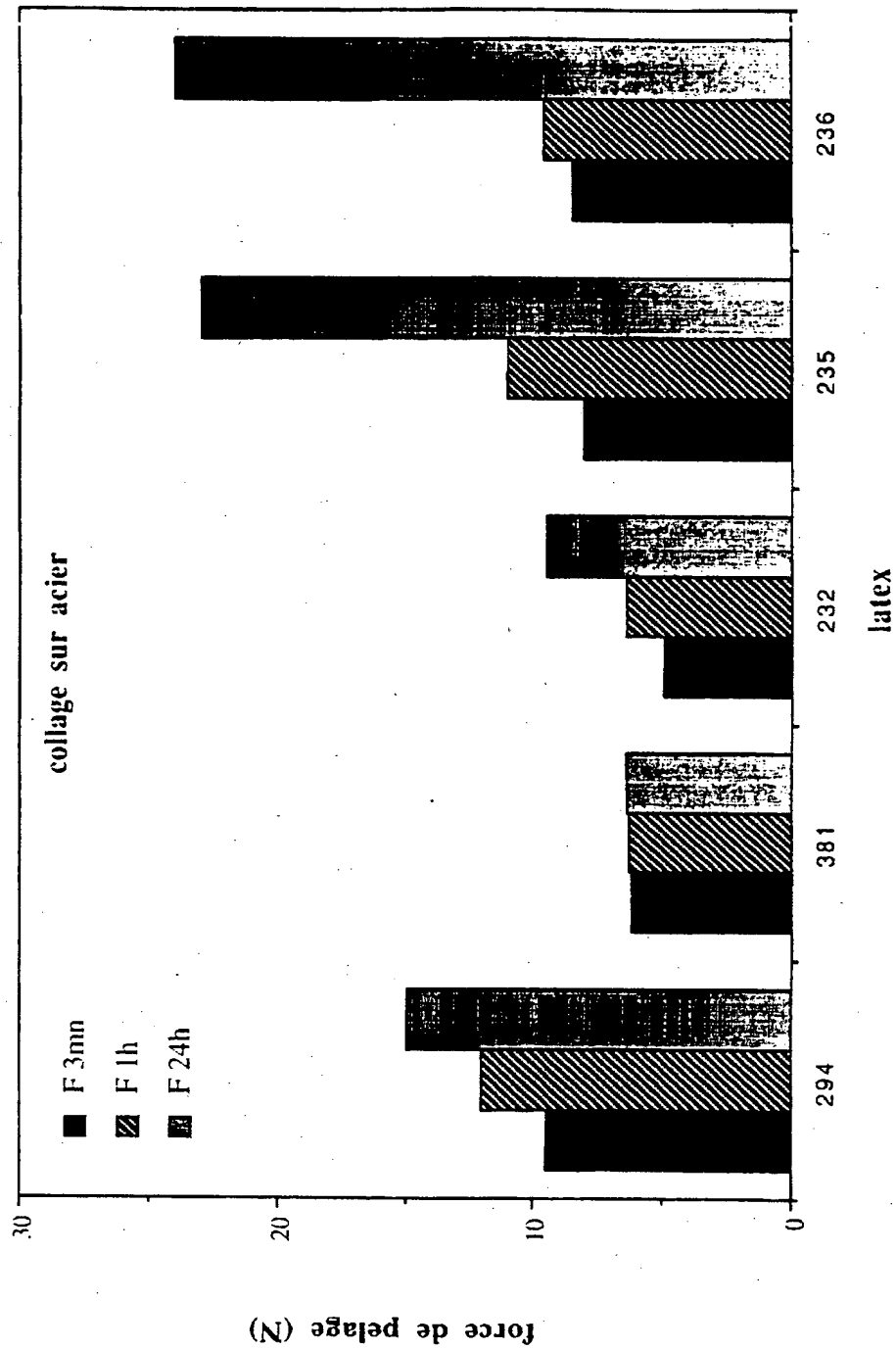
17. Procédé de préparation d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape on prépare par polymérisation radicalaire le macromonomère en présence le cas échéant d'une quantité efficace d'un agent de transfert de chaîne et dans une seconde étape, on copolymérise par polymérisation radicalaire en présence d'une quantité efficace d'un initiateur ou amorceur à radicaux libres, ledit macromonomère préparé conformément à la première étape avec le ou les monomères dont dérive le squelette dudit copolymère.

18. Procédé de préparation selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'agent de transfert de chaîne est un agent de transfert de chaîne par addition-fragmentation.

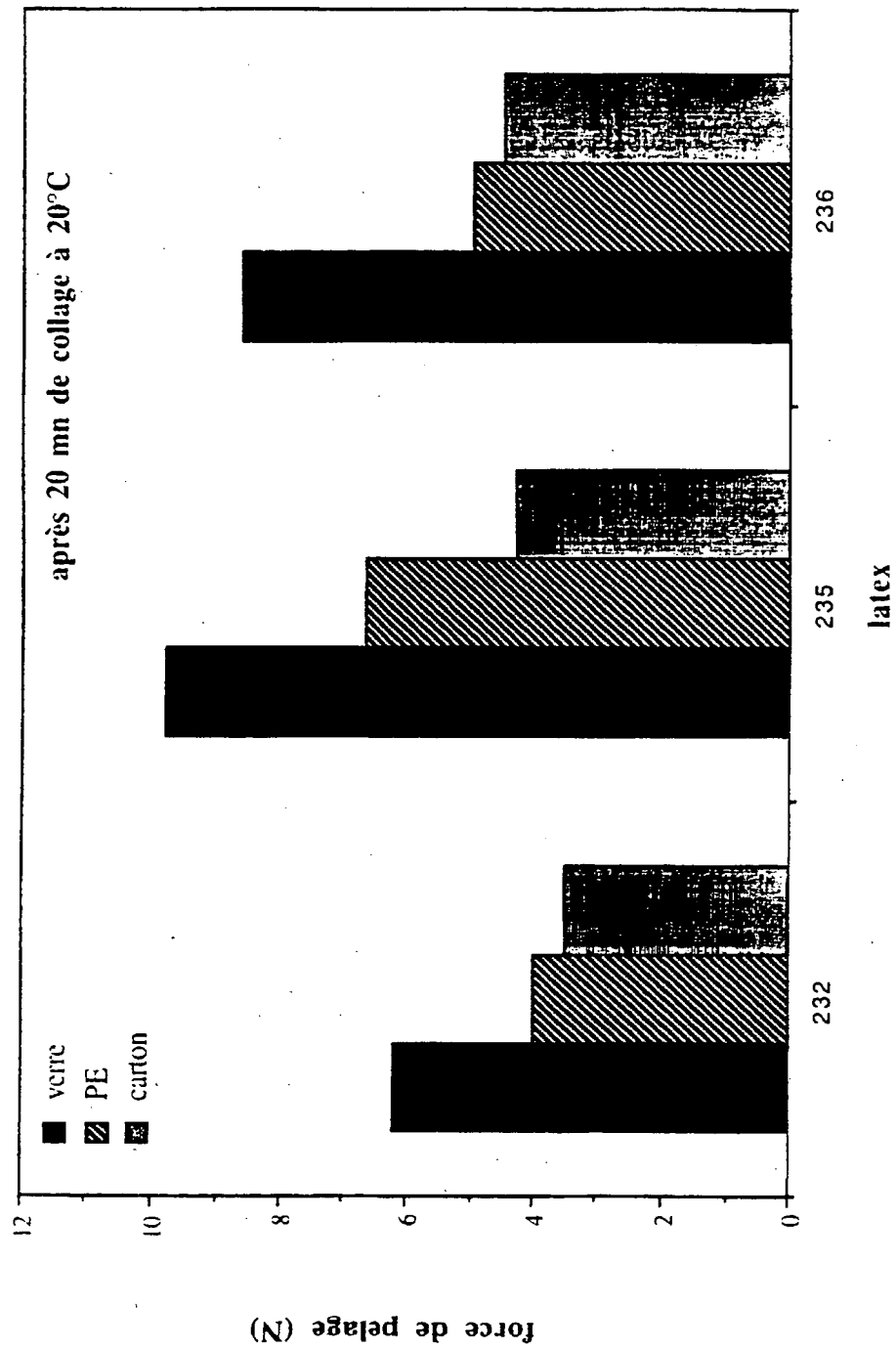
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il s'agit du dimère α -méthylstyrène.

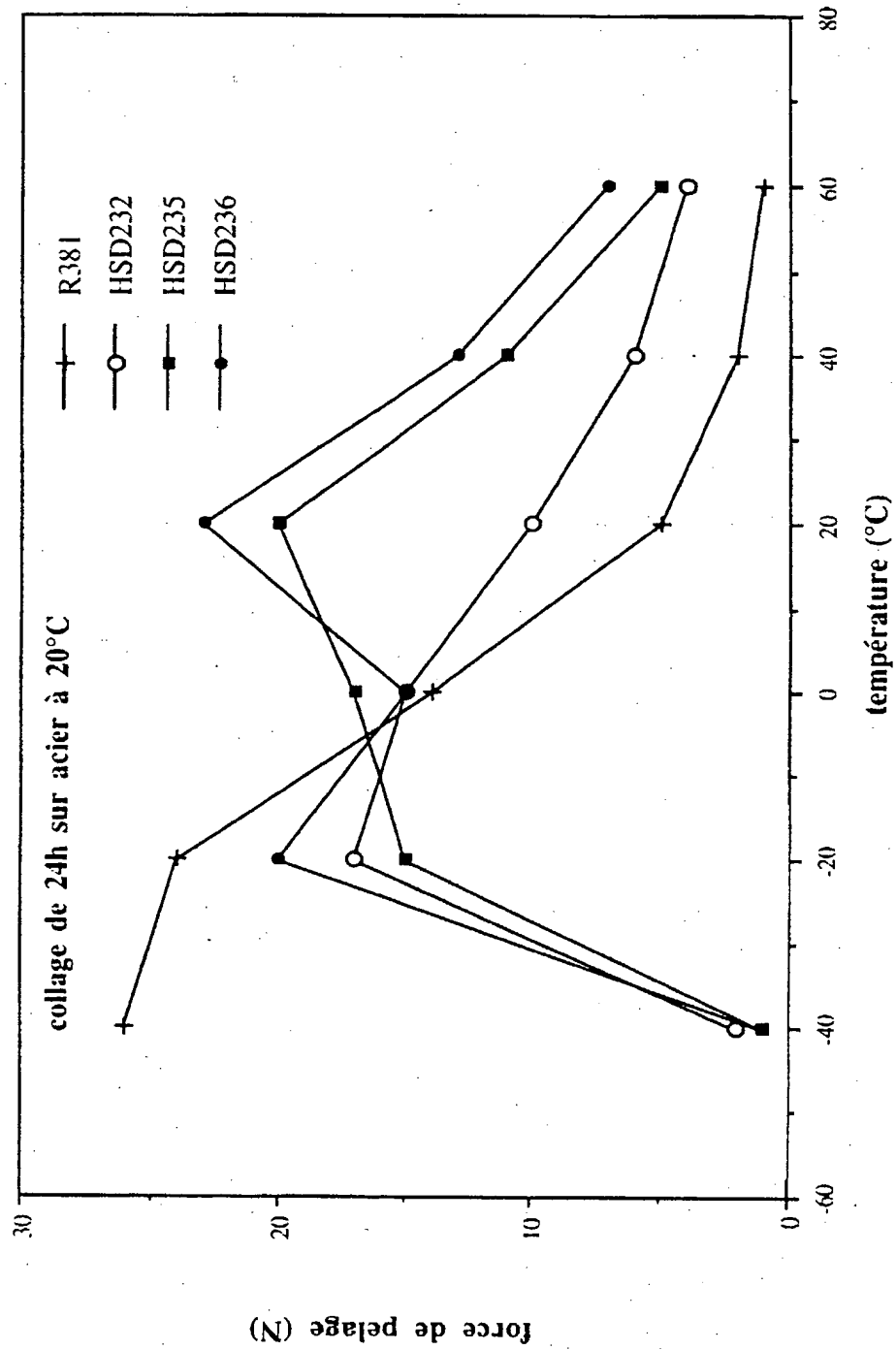
20. Composition aqueuse collante et auto-adhésive, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 16.

21. Matériau à revêtement collant et auto-adhésif comprenant un élément de support sur lequel est appliqué un revêtement à base d'une composition auto-adhésive, ladite composition comprenant au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 16 ou obtenu selon les revendications 17 à 19.

FIG.1

2/3

FIG. 2

FIG.3

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 557303
FR 9805557

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO 95 02003 A (AVERY DENNISON CORP) 19 janvier 1995	1,2,4-6, 8-11, 14-16, 20,21 17-19
Y	* page 7, ligne 3-20 * * page 11, ligne 5; exemples 1,2 *	
X	US 4 409 343 A (WISE RICHARD M) 11 octobre 1983 * colonne 4, ligne 58-60 ; colonne 3, ligne 55 - colonne 4, ligne 55 ; colonne 5, ligne 1-25 * * colonne 5, ligne 55 - colonne 6, ligne 2 *	1,2, 4-10, 12-18, 20,21
X	US 4 355 131 A (WISE RICHARD M) 19 octobre 1982 * colonne 4, ligne 58-60 ; colonne 3, ligne 54 - colonne 4, ligne 55 ; colonne 5, ligne 1-25 * * colonne 5, ligne 55 - colonne 6, ligne 2 *	1,2, 4-10, 12-18, 20,21
X	EP 0 507 634 A (NIPPON CARBIDE KOGYO KK) 7 octobre 1992 * page 3, ligne 29 - page 5, ligne 15 * * page 8, ligne 21-47; revendications 1-19 * -/--	1-6,9, 12-15, 17,18
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 novembre 1998		Hammond, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

C

O

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 557303
FR 9805557

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	GB 1 040 287 A (STERLING MOULDING MATERIALS LTD.) 24 août 1966 * page 2, ligne 53-54 * * page 1, ligne 49 - page 2, ligne 76; exemples 1,2 * -----	17-19
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 novembre 1998		Hammond, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

THIS PAGE BLANK (USPTO)